

Family list

1 family member for: **JP2001189114**

Derived from 1 application

1 MANUFACTURING METHOD OF TRANSPARENT ELECTRODE

Inventor: AZUMA MASANOBU

Applicant: TOKUYAMA CORP

EC:

IPC: C23C14/06; C23C14/08; C23C14/34 (+17)

Publication info: JP2001189114 A - 2001-07-10

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

MANUFACTURING METHOD OF TRANSPARENT ELECTRODE

Patent number: JP2001189114
Publication date: 2001-07-10
Inventor: AZUMA MASANOBU
Applicant: TOKUYAMA CORP
Classification:
- international: *C23C14/06; C23C14/08; C23C14/34; H01B13/00; H01L21/28; H01L21/285; H01L31/04; C23C14/34; C23C14/06; C23C14/08; C23C14/34; H01B13/00; H01L21/02; H01L31/04; C23C14/34; (IPC1-7): C23C14/34; H01B13/00; C23C14/06; H01L21/285; H01L31/04*
- european:
Application number: JP20000319231 20001019
Priority number(s): JP20000319231 20001019; JP19990301193 19991022

Report a data error here

Abstract of JP2001189114

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method to simply manufacture a zinc-oxide-based transparent electrode comprising zinc oxide with the addition of group III elements of the periodic table like aluminum and gallium, in which the amounts of the added elements are controlled, or the concentration and kinds of the added elements are controlled in the film-thickness direction.

SOLUTION: On the upper layer or the lower layer of a zinc-oxide layer, a thin-film layer containing at least one kind of element selected from group III elements of the periodic table like aluminum or gallium is formed. The group III elements in the periodic table contained in the thin film are diffused into the zinc-oxide layer. For example, after a thin-film layer containing at least one kind of element selected from the group III elements of the periodic table is formed on a substrate like a glass substrate, a zinc-oxide layer is formed on the thin-film layer. In this case, in the process of the formation of the zinc-oxide layer or after the formation of the zinc-oxide layer, the group III elements of the periodic table contained in the above-mentioned thin-film layer are diffused into the zinc-oxide layer formed by a method like heating, and a zinc-oxide-based transparent electrode is manufactured.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-189114

(P2001-189114A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 B
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	N
14/08		14/08	C
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	S
	3 0 1		3 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-319231(P2000-319231)

(22) 出願日 平成12年10月19日 (2000. 10. 19)

(31) 優先権主張番号 特願平11-301193

(32) 優先日 平成11年10月22日 (1999. 10. 22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 東 正信

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

(54) 【発明の名称】 透明電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム、ガリウム等の周期律表第III族元素が添加された酸化亜鉛からなる酸化亜鉛系透明電極であって、添加元素の添加量が制御された酸化亜鉛系透明電極、或いは膜厚方向において添加元素の濃度や種類が制御された酸化亜鉛系透明電極を簡便に製造する方法を提供する。

【解決手段】 酸化亜鉛層の上層又は下層にアルミニウム、ガリウム等の周期律表第III族から選ばれる少なくとも1種の元素を含んでなる薄膜層を形成し、該薄膜に含まれる周期律表第III族元素を酸化亜鉛層に拡散させる。例えば、ガラス基板等の基板上に周期律表第III族から選ばれる少なくとも1種の元素を含んで成る薄膜層を形成した後に該薄膜層上に酸化亜鉛層を形成するに際し、酸化亜鉛層を形成する過程又は該酸化亜鉛層の形成後に、加熱するなどの方法により形成された酸化亜鉛層中に前記薄膜層に含まれる周期律表第III族元素を拡散させて酸化亜鉛系透明電極を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に周期律表第 III 族から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含んでなる薄膜層を形成した後、該薄膜層上に酸化亜鉛層を形成する酸化亜鉛系透明電極の製造方法であって、該酸化亜鉛層を形成する過程又は該酸化亜鉛層の形成後に、形成された該酸化亜鉛層中に前記薄膜層に含まれる周期律表第 III 族元素を拡散させることを特徴とする酸化亜鉛系透明電極の製造方法。

【請求項 2】 基板上に酸化亜鉛層を形成した後、該酸化亜鉛層上に周期律表第 III 族から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含んでなる薄膜層を形成し、次いで該薄膜層に含まれる周期律表第 III 族元素を前記酸化亜鉛層中に拡散させることを特徴とする酸化亜鉛系透明電極の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の酸化亜鉛系透明電極の製造方法において形成された、その下に位置する薄膜層から周期律表第 III 族元素が拡散されていてもよい酸化亜鉛層の上に、周期律表第 III 族から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含んでなる薄膜層をさらに形成し、次いで該薄膜層、又は該薄膜層および前記酸化亜鉛層の下に位置する薄膜層に含まれる周期律表第 III 族元素を前記酸化亜鉛層中に拡散させることを特徴とする酸化亜鉛系透明電極の製造方法。

【請求項 4】 n 型不純物半導体であるシリコン系薄膜層と p 型不純物半導体であるシリコン系薄膜層とが直接又は真性半導体であるシリコン系薄膜層を介して接合された積層体の少なくとも一方の面に酸化亜鉛系透明電極が直接又は他の層を介して接合された構造を含む光起電力素子を製造する方法において、酸化亜鉛系透明電極を請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載の方法で製造することを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光起電力素子、薄膜トランジスタ等に用いられる透明電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、光起電力素子、薄膜トランジスタ等の電子デバイス用電極として用いられる透明電極として、酸化錫系材料が広く使用されている。このような電子デバイス用電極は光を透過する機能を有すること、および電気抵抗が小さいことが望まれている。上記酸化錫系材料は透明性及び電気抵抗特性に優れることより好適に用いられている。

【0003】 また、透明電極材料の電気抵抗をさらに低下させるための試みとして、酸化インジウムに錫を添加してなる酸化インジウム錫（以下、ITO とも言う）系材料も広く用いられるようになってきている。

【0004】 しかしながら、前記、酸化錫系透明電極及

び酸化インジウム錫系透明電極は、透明性及び電気抵抗に関して確かに優れた特性を示すものの、デバイスを作製する際の製造工程において水素プラズマに曝されなければならない、この時、錫やインジウムが還元され析出し、デバイス性能を低下させる問題を生じていた。また、インジウムは資源的に乏しく製造コスト的にも問題があるとされていた。そこで、近年、耐プラズマ性が高く廉価な材料として酸化亜鉛系材料が提案され試作されるに至っている。

10 【0005】 上記した各材料を用いた透明電極は、一般的に基材或いは基層上に形成されるが、その製造方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、及び化学的気相蒸着法（以下、CVD 法とも言う）等の蒸着法；スプレー法；並びに前記各材料の前駆体となる化合物を含む溶液を基板に塗布し、その後酸化雰囲気中で加熱する方法により前駆体を転化させて前記各材料からなる層を形成する溶液塗布法等が用いられている。これらの中でも、高性能な透明電極を製造する観点からは真空蒸着法及びスパッタリング法が特に好適に使用されている。

20 【0006】 この様な方法により酸化亜鉛系透明電極を製造した代表的な例としては、特開平 7-249316 号公報に記載されている実施例が知られている。該実施例には、直流マグネトロンスパッタリング法により、酸化亜鉛中に酸化ガリウムを添加した種々のターゲットを用いてアルゴン雰囲気中で透明電極を製造したことが記載されている。より具体的には、ガリウムを亜鉛に対して 0.1～1.5 原子% 含有し、特定の方向に配向した結晶構造の酸化亜鉛からなる膜厚 10 nm～5 μm の膜とした場合には、高温での安定性が高く、比抵抗が 10^{-2} Ω cm 以下という低抵抗酸化亜鉛膜が製造できることが記載されている。

30 【0007】 上記のように、酸化亜鉛系透明電極は、スパッタリング法により製造されるのが一般的であり、その際、酸化亜鉛膜の抵抗を制御するために周期律表第 II 族元素が微量添加される。そして、通常この様な元素の添加は、前記特開平 7-249316 号公報中にも記載されているように、スパッタリングのターゲットとして、例えば酸化アルミニウム或いは酸化ガリウムのような酸化物の形でこれら元素が一定の濃度となるように均一に固溶されている酸化亜鉛を用いることにより行われている。

40 【0008】 しかしながら、このようなターゲットを用いて周期律表第 III 族元素の添加を行う場合には、主原料である酸化亜鉛と周期律表第 III 族元素の酸化物とのスパッタリング率が異なることにより、ターゲットの使用時間と共にターゲットの組成が変化し、所望の組成の酸化亜鉛電極が製造できなくなるという問題が生じていた。

50 【0009】 また、用途によっては透明電極となる酸化亜鉛膜の膜厚方向において添加元素の濃度や種類を制御

することが必要となる場合があるが、このような制御を行うためには組成の異なるターゲットを複数準備し、ターゲットを逐次交換しながらスパッタリングを行う必要があり、操作が煩雑であるという問題がある。ターゲット交換の手間を省いて操作性を向上させるために、組成の異なる複数のターゲットを装着可能な基材回転式多元スパッタリング装置が開発されているが、この様な装置を用いた場合には、基材は一定の速度で回転するため、膜が得られるスピードが著しく低下するという問題がある。さらにまた、この様な装置を用いて透明電極を連続的に製造するのは困難であり、工業的規模での生産には適さないという問題もある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、周期律表第III族元素が添加された酸化亜鉛からなる酸化亜鉛系透明電極であって、添加元素の添加量が制御された酸化亜鉛系透明電極、或いは膜厚方向において添加元素の濃度や種類が制御された酸化亜鉛系透明電極を簡便に製造する方法はこれまで知られていなかった。本発明は、この様な酸化亜鉛系透明電極を簡便に製造する方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、基板上に一旦周期律表第III族元素を含んでなる薄膜層を形成し、該薄膜層上にスパッタ法により酸化亜鉛層を形成した場合には、スパッタリング時に行う基板の加熱により得られる酸化亜鉛層中に下地薄膜層を構成する周期律表第II族元素が拡散するという知見を得た。

【0012】そして、該知見に基づき更に検討を行った結果、基板加熱条件等の拡散条件を制御することにより酸化亜鉛層に含まれる周期律表第III族元素の量を制御することが可能なこと、この様な拡散現象の利用はスパッタリング法のみならず他の蒸着法や溶液塗布法で酸化亜鉛層を形成する場合にも適用可能であること、更に、先に酸化亜鉛層を形成してその後に前記薄膜層を形成してから拡散処理を行っても同様の効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】即ち、第一の本発明は、基板上に周期律表第III族から選ばれる少なくとも1種の元素を含んでなる薄膜層を形成した後、該薄膜層上に酸化亜鉛層を形成する酸化亜鉛系透明電極の製造方法であって、該酸化亜鉛層を形成する過程又は該酸化亜鉛層の形成後に、形成された該酸化亜鉛層中に該薄膜層に含まれる周期律表第III族元素を拡散させることを特徴とする酸化亜鉛系透明電極の製造方法である。

【0014】上記第一の本発明である酸化亜鉛系透明電極の製造方法の具体的態様としては、下記①及び②に示す製造方法が挙げられる。

【0015】① 基板上に周期律表第III族から選ばれ

る少なくとも1種の元素を含んでなる薄膜層を形成した後、該薄膜層上に実質的に酸化亜鉛前駆体からなる層を形成し、次いで加熱することにより該酸化亜鉛前駆体を酸化亜鉛に転化させて酸化亜鉛層を形成する酸化亜鉛系透明電極の製造方法であって、該酸化亜鉛層を形成する過程又は該酸化亜鉛層の形成後に、該薄膜層に含まれる周期律表第III族元素を該酸化亜鉛前駆体からなる層又は該酸化亜鉛前駆体が転化して形成された酸化亜鉛層中に拡散させることを特徴とする酸化亜鉛系透明電極の製造方法。

【0016】② 基板上に周期律表第III族から選ばれる少なくとも1種の元素を含んでなる薄膜層を形成した後、該薄膜層を加熱しながら当該薄膜層上に酸化亜鉛を蒸着して酸化亜鉛層の形成を行う酸化亜鉛系透明電極の製造方法であって、該酸化亜鉛層を形成する過程又は該酸化亜鉛層の形成後に、蒸着された酸化亜鉛層中に該薄膜層に含まれる周期律表第III族元素を拡散させることを特徴とする酸化亜鉛系透明電極の製造方法。

【0017】また、第二の本発明は、基板上に酸化亜鉛層を形成した後、該酸化亜鉛層上に周期律表第III族から選ばれる少なくとも1種の元素を含んでなる薄膜層を形成し、次いで該薄膜層に含まれる周期律表第III族元素を前記酸化亜鉛層中に拡散させる処理をすることを特徴とする酸化亜鉛系透明電極の製造方法である。

【0018】上記第一、及び第二の本発明の製造方法によれば、酸化亜鉛層形成中における周期律表第III族元素（単に3族元素ともいう。）の拡散条件、又は酸化亜鉛層形成後に行う拡散条件を制御することにより、酸化亜鉛層中に添加する3族元素の添加量を容易に制御することが出来、しかも添加された3族元素の膜厚方向における濃度の分布を制御することも可能である。例えば、第一の本発明によれば、酸化亜鉛層中の3族元素の濃度が膜の上方に行くほど低下しているような酸化亜鉛層からなる透明電極や、3族元素が全層中で均一に分散しているような酸化亜鉛層からなる透明電極を容易に製造することが出来る。そして、この様な3族元素の添加量及び濃度分布が制御された結果として、抵抗値、光透過率、入射光の反射や散乱状態、耐熱性などが制御された透明電極を製造することができる。このため、この様な方法により製造された透明電極は光制御用コーティング膜としての機能を兼ねることが期待される。

【0019】また、第三の本発明は、前記第一の本発明の製造方法において形成された、その下に位置する薄膜層から周期律表第III族元素が拡散されていてもよい酸化亜鉛層の上に、周期律表第III族から選ばれる少なくとも1種の元素を含んでなる薄膜層をさらに形成し、次いで該薄膜層、又は該薄膜層および前記酸化亜鉛層の下に位置する薄膜層に含まれる周期律表第III族元素を前記酸化亜鉛層中に拡散させることを特徴とする酸化亜鉛系透明電極の製造方法である。

10

20

30

40

50

【0020】該製造方法によれば、第一の本発明の製造方法で形成された酸化亜鉛層の上部から3族元素が拡散するので、3族元素の濃度分布制御をより多様性をもって行うことが出来る。例えば上方から拡散させる3族元素（二次添加元素ともいう。）を下方から拡散させた

（第一の本発明で拡散させた）3族元素（一次添加元素ともいう。）と同じにすることにより酸化亜鉛層の下面近傍及び上面近傍の3族元素濃度が高く中央部の3族元素濃度が低い酸化亜鉛層からなる透明電極を製造することができる。

【0021】また、一次添加元素と二次添加元素との種類を変えることにより、一次添加元素の濃度が下方から上方に向かって徐々に低下し、二次添加元素の濃度が上方から下方に向かって徐々に低下した酸化亜鉛層からなる透明電極を製造することもできる。特に一次添加元素をアルミニウムとし、二次添加元素をガリウムとした場合には、基板側（下側）は抵抗が低く、上側は熱酸化に強いという特徴を備えた酸化亜鉛層が得られる。該酸化亜鉛層からなる透明電極は、空气中で加熱して加工を施す用途において優れた効果を発揮する。

【0022】上記第一乃至第三の本発明の製造方法において、酸化亜鉛層の形成をスパッタリング法などの化学気相法で行う場合には、薄膜層の形成も同一の装置を用いて行うことが出来、しかもターゲット材としては酸化亜鉛及び、添加する3族元素の種類の数だけ準備すれば良く、複数の元素を添加する場合において装置が簡略化されるという特徴がある。

【0023】また、第四の本発明は、n型不純物半導体であるシリコン系薄膜層とp型不純物半導体であるシリコン系薄膜層とが直接又は真性半導体であるシリコン系薄膜層を介して接合された積層体の少なくとも一方の面に酸化亜鉛系透明電極が直接又は他の層を介して接合された構造を含む光起電力素子を製造する方法において、酸化亜鉛系透明電極を前記第1乃至第3の何れかの本発明の製造方法で製造することを特徴とする光起電力素子の製造方法である。

【0024】本発明の製造方法においては、その酸化亜鉛系透明電極を形成する工程として前記本発明の製造方法を採用しているので、該工程において本発明の製造方法の特徴が発揮される。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法では、まず基板上に特定の薄膜層を形成する。ここで、基板としてはその上面に薄膜層及び酸化亜鉛膜が形成可能な材料であれば特に制限されることはない。好適に使用できる基板としては、石英ガラス、青板ガラスなどの各種透明基板、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、各種金属、耐熱性ポリマー、及びその他の透明導電体、並びにこれら各材料が積層された積層基材（例えば、n型不純物半導体であるシリコン系薄膜層とp型不

純物半導体であるシリコン系薄膜層とが直接又は真性半導体であるシリコン系薄膜層を介して接合された積層体、或いは該積層体に金属薄膜等の他の薄膜層がさらに積層されたもの等）などが挙げられる。

【0026】第一の本発明の製造方法で上記基板上に形成される薄膜層は周期律表第III族元素（3族元素）、すなわち硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、又はタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を含んでなる。これらの元素が酸化亜鉛層中に取り込まれることにより、ドナー化して抵抗を低下させる。該薄膜層は、上記3族元素のうちの1種類のみを含む薄膜層であっても、異なる2種類以上の元素を含む薄膜層であってもよい。該薄膜層には、最終的に得られる透明電極の性能（特性）に悪影響を与えない範囲であれば、3族元素以外の元素を含んでいてもよい。このような元素としては、酸素、亜鉛、窒素、及び炭素等が挙げられる。しかしながら、最終的に得られる透明電極の特性を特に良好にするという観点から、3族元素及び酸素以外の不純物を含まないのが好適である。

【0027】該薄膜層の厚さは、特に限定されないが、光透過性の観点から2～300nm、特に5～100nmであるのが好適である。

【0028】該薄膜層の形成方法は特に限定されず、蒸着法、印刷法、スプレー法等の公知の方法が採用できる。これら方法の中でも厚みが制御された高純度な薄膜を得るという観点から蒸着法を用いるのが好適である。

【0029】本発明の第一の製造方法においては、上記の様に形成された薄膜層上に酸化亜鉛層を形成する。該酸化亜鉛層の形成方法は、特に限定されず、真空蒸着法、スパッタリング法、及び化学的気相蒸着法（以下、CVD法とも言う）等の蒸着法、スプレー法、並びに溶液塗布法等の公知の方法が適用できる。真空蒸着法及びスパッタリング法ではターゲットとして酸化亜鉛焼結体を用い、通常の方法と同様に蒸着を行えばよく、CVD法ではジメチルジシラン（DME）等を含む原料ガス等を用いて通常のプラズマCVD法により行えばよい。また、溶液塗布法を行う場合には、亜鉛のアルコキサイドのような酸化亜鉛前駆体を含む溶液、或いは酸化亜鉛微粒子の懸濁液を塗布し、焼成により該前駆体を酸化亜鉛に転化させると同時に炭化水素成分を焼却する、或いは酸化亜鉛微粒子を焼結させることにより好適に行うことが出来る。この様な懸濁液としては、市販されているものがあるのでこのような市販品を使用するのが好適である。

【0030】これら方法の中でも真空蒸着法及びスパッタリング法が電気抵抗の小さい酸化亜鉛膜が作製可能であるため特に好適に採用される。

【0031】本発明の第一の製造方法では、前記酸化亜鉛層の形成中又は形成後に、酸化亜鉛層と接する前記薄

10

20

30

40

50

膜層から該薄膜層を構成する 3 族元素を拡散させる。なお、酸化亜鉛層を溶液塗布法により形成する場合には、3 族元素は酸化亜鉛に転化する前の前駆体中に拡散することもあり得る。

【0032】薄膜層を構成する 3 族元素を酸化亜鉛層中に拡散させる方法は特に限定されないが、熱処理によるのが好適である。すなわち、酸化亜鉛層の形成中に上記拡散を行う場合は、酸化亜鉛の形成時に基板及び薄膜層を加熱することにより行えばよく、また、酸化亜鉛層形成後に拡散を行う場合には、得られた積層体を加熱処理することにより行えばよい。

【0033】真空蒸着法、スパッタリング法又は CVD 法のような蒸着法により酸化亜鉛層を形成する場合には基板を 50～600℃、好ましくは 100℃～450℃に加熱して蒸着を行うのが普通であり、また、溶液塗布法においても 50～600℃程度の加熱工程を含むので、この時に 3 族元素の拡散が起こるが、このような酸化亜鉛層形成工程における拡散だけでは充分な量の 3 族元素が導入されない場合には、酸化亜鉛層形成後に加熱処理を行うのが好適である。

【0034】加熱処理条件は、薄膜層の構成元素の種類、薄膜層の厚さ、酸化亜鉛層の形成方法、酸化亜鉛層の厚さ、導入したい 3 族元素の量に応じて適宜決定すればよいが、通常加熱温度は 50～600℃、加熱時間は 10 分～600 分程度である。加熱方法としては、製造過程の透明電極を設置するホルダー内部に埋め込まれたヒーターにより加熱する方法、或いは、赤外線ランプにより加熱する方法等、公知の方法が特に制限なく用いられる。

【0035】なお、酸化亜鉛層中に拡散により導入される 3 族元素の量は特に限定されないが、亜鉛原子数に対する全 3 族元素の導入量（添加量）としては約 0.5～約 12 原子%であるのが好ましい。0.5 原子%より添加量が少ない場合は抵抗が大きくなるため導電性材料としての使用が困難となる。また、12 原子%より多く含まれる場合においては、透明性が悪くなるとともに抵抗が上昇するため、使用目的を達成することが困難となる。

【0036】また、加熱処理に際しては、その温度に制約がある場合があるので注意を要する。例えば、既に素子が形成された基材の最上層の表面に透明電極を形成する場合には、素子の性能に悪影響を与えないためには熱処理温度を 400℃未満にするのが好適である。

【0037】薄膜層の構成元素の種類、薄膜層の厚さ、酸化亜鉛層の形成方法、酸化亜鉛層の厚さ等の条件を固定して、酸化亜鉛層形成時の熱処理条件或いは酸化亜鉛層形成後の熱処理条件と、最終的に得られる酸化亜鉛層中の 3 族元素の濃度や濃度分布との関係を予め調べておくことにより、加熱処理条件を制御することにより、3 族元素の添加量やその濃度分布を制御することが可能で

ある。

【0038】また、本発明の製造方法では、基板上に先に酸化亜鉛層を形成してその上に 3 族元素からなる薄膜層を形成し、3 族元素を下地の酸化亜鉛層に拡散させてもよい。また、前記第一の本発明の製造方法によって形成された下地の薄膜層から 3 族元素が拡散した酸化亜鉛層の上に、更に 3 族元素からなる別の薄膜層を形成し、該別の薄膜層を構成する 3 族元素を該酸化亜鉛層中に拡散させてもよい。さらにまた、薄膜層－酸化亜鉛層のユニットを複数積層し、各薄膜層を構成する 3 族元素を該薄膜層の上方又は下方の酸化亜鉛層中に拡散させることもできる。なお、これら場合における薄膜層、及び酸化亜鉛層の形成方法、並びに薄膜層を構成する 3 族元素の拡散方法は、前記第一の本発明の製造方法と同様にして行えばよい。

【0039】以下に、スパッタリング法により酸化亜鉛系透明電極を製造する方法について図を参照しながらより詳しく説明する。

【0040】図 1 に、本発明で使用できる代表的なスパッタリング装置 B の概略図を示す。なお、該装置は例として示したものであり特に限定されるものではない。図 1 に示されるスパッタリング装置 B は主として各反応容器 1a～1c、真空ポンプ 9a～9c、プラズマ発生源 7a～7c、並びに各反応容器に通じるガス供給装置 5a～5c により構成されている。各反応器内において異なるターゲットを用いてスパッタリングすることにより、例えば 1a においてアルミニウム薄膜、1b において酸化亜鉛薄膜、そして 1c においてガリウム（又は酸化ガリウム）薄膜のように薄膜層及び酸化亜鉛層が形成できるようになっている。

【0041】上記各反応容器 1a～1c 内には、それぞれ、基板ヒーター 11a～11c が取り付けられた基板設置部 2a～2c、各種ターゲット 10a～10c が取り付け可能な高周波印加電極 3a～3c が設置されており、該高周波印加電極 3a～3c は整合回路 6a～6c を介してプラズマ発生源 7a～7c に接続されている。また、上記各反応容器 1a～1c 内は、スパッタリングガスであるアルゴンがガス流量調節等を有するガス供給装置（5a～5c）を通じてガス供給口 4a～4c から供給できるようになっており、さらに圧力調節器 8a～8c 及び真空ポンプ 9a～9c により大気圧より低い一定の圧力に維持出来るようになっている。また、各反応容器間にはゲート装置 12a～12c が設置されており、試料移動用治具 13 を用いて反応容器を大気開放することなく基材 A（基板または製造過程にある透明導電膜）を移動させることができるようになっている。

【0042】透明電極を製造するには、まず、反応容器 1a の基材設置部 2a にガラス基板をセットし真空ポンプにより 1×10^{-6} Torr 程度まで真空引きを行う。基材設置部 2a 中に埋め込まれたヒーター 11a に通電

することにより基材温度を室温～600℃、好ましくは100℃～450℃の所定温度まで上昇させ、スパッタガスであるアルゴンを流量調節器5aを介し、ガス供給口4aから反応容器内へ供給する。そして、高周波印加用電源7aより高周波印加電極3aに高周波を印加することにより高周波プラズマを発生させ、例えばアルミニウムターゲット10aのスパッタリングを行うことにより基板上にアルミニウムからなる金属薄膜を形成する。なお、反応圧力は、スパッタリング条件により適宜設定されるが、一般的な反応圧力としては、0.1mTorr～5Torrの範囲である。特に1mTorr～100mTorrが好ましい。また、プラズマ発生用電源出力についてもスパッタリング条件により適宜設定されるが、一般的な出力範囲は10Wから3KW程度であるが、特に50W～2KWとするのが好ましい。

【0043】その後、基材Aを反応容器1bに移動させ、基材を50～600℃、好ましくは100℃～450℃の所定の温度に加熱しながら酸化亜鉛ターゲット10bのスパッタリングを行い酸化亜鉛層の形成及び該酸化亜鉛層中へのアルミニウムの拡散を行う。

【0044】さらに酸化亜鉛層形成後、基材Aを反応容器1cに移動し、例えば酸化ガリウムターゲット10cを用いて、反応器1aの場合と同様にしてスパッタリングを行い、ガリウムからなる薄膜層を形成する。なお、この時基材を加熱したときには該薄膜層の形成中にガリウムの酸化亜鉛層への拡散が起こる場合もある。

【0045】このようにしてガリウムからなる薄膜層を形成した後、100～600℃に加熱してさらにガリウムの拡散を行ってもよいし、さらに基材を反応容器1bに移動させ、酸化亜鉛層を形成してもよい。

【0046】本発明の酸化亜鉛系透明電極の製造方法は、太陽電池等の光起電力素子の製造における透明電極形成工程として好適に採用することができる。即ち、現在一般的に用いられている光起電力素子は、n型不純物半導体であるシリコン系薄膜層と(n層ともいう。)p型不純物半導体であるシリコン系薄膜層(p層ともいう。)とが直接又は真性半導体であるシリコン系薄膜層(i層ともいう。)を介して接合された積層体の少なくとも一方の面に酸化亜鉛系透明電極が直接又は他の層を介して接合された構造を含むものであるが、該積層体又は該積層体上にさらに金属薄膜層等の他の層を積層した積層体を、本発明の酸化亜鉛系透明電極の製造方法における基板として使用することにより、前記構造を有する光起電力素子を製造することができる。

【0047】上記光起電力素子の製造方法において、透明電極を形成する工程以外の工程は特に限定されず、従来の光起電力素子の製造に使用されているプラズマCVD法によるシリコン系薄膜形成方法や蒸着法による金属薄膜の形成方法等の公知の方法が制限なく使用できる。

【0048】例えば、ガラスや樹脂等の基材上に本発明

の酸化亜鉛系透明電極の製造方法により透明電極を形成し、形成された透明電極上にシラン系ガスやドーパントガスを用いたプラズマCVD法によりp層、i層、及びn層を順次形成し、その後n層の上に再び本発明の酸化亜鉛系透明電極の製造方法により透明電極を形成することにより、所謂pin型構造を有する光起電力素子を製造することができる。また、ガラス、シリコン、耐熱性ポリマー等の基材またはステンレス等の金属基材上に、蒸着法によりアルミニウムや銀等の金属からなる金属電極を形成した後に該金属電極上に本発明の酸化亜鉛系透明電極の製造方法により透明電極を形成し、次いでその上にシラン系ガスやドーパントガスを用いたプラズマCVD法により、n層、i層、及びp層を順次形成し、最後にp層上に再び本発明の酸化亜鉛系透明電極の製造方法により透明電極を形成することにより、所謂nip型構造を有する光起電力素子を製造することもできる。

【0049】なお、上記n層、i層、及びp層を形成するシリコン系薄膜は、単結晶、多結晶、アモルファスの何れであってもよく、また、多結晶とアモルファスとが混在するものであってもよい。さらに、これら層はプラズマCVD法以外の方法で成形されたものであってもよい。

【0050】

【実施例】以下、実施例及び比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、本実施例において、透明電極は図1に示すスパッタリング装置を用いて作製した。

【0051】また、以下の各実施例及び比較例において得られた酸化亜鉛膜の評価は以下の(1)～(3)に示す方法によって行った。

【0052】(1) 酸化亜鉛層の透過率
分光光度計を用いて可視域(400nm～800nm)の透過率を求めた。単位は%で表示した。

【0053】(2) 酸化亜鉛層の抵抗率
4端子式抵抗測定器を用いて抵抗率を測定した。単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ で表示した。

【0054】(3) 酸化亜鉛層中の3族元素濃度及び濃度分布

2次イオン検出質量分析装置を用いて膜中の添加物元素の濃度測定を行った。亜鉛に対する添加物濃度及び濃度分布を原子標準(atomic%)で表示した。

【0055】実施例1

25mm×25mm×0.5mm(t)のガラス基板をスパッタリング装置1の基板ホルダーへセットし装置内を 1×10^{-6} Torrまで真空排気した。この時基板ホルダー内部へ埋め込まれている基板加熱用ヒーターに通電することによりガラス基板を300℃まで加熱した。この状態に於いて、スパッタリング装置内へアルゴンガスを10sccm導入して圧力調整器により装置内の圧力を5mTorrとした。ガラス基板表面へ充分熱

が伝わるように約1時間保持した後、30Wの電力をアルミニウムターゲットを設置した高周波電力印加電極へ供給しアルゴンガスプラズマを発生させた。約5分のスパッタにより300オングストロームの厚みのアルミニウムを基板上へ蒸着した。その後、アルミニウムが蒸着された基材を試料移動用治具を用いて酸化亜鉛ターゲットが装着されている隣の反応容器へ大気開放することなく移動した。基材ホルダー加熱することにより基材温度を300℃とした。この状態に於いて、スパッタリング装置内へアルゴンガスを10 s c c m導入して圧力調整器により装置内の圧力を50 m T o r rとした。ガラス基板表面へ充分熱が伝わるように約1時間保持した後、50Wの電力を酸化亜鉛ターゲットを設置した高周波電力印加電極へ供給しアルゴンガスプラズマを発生させた。約30分のスパッタにより10000オングストロームの厚みの酸化亜鉛を基板上へ蒸着した。試料温度が100℃になったのを確認し試料を装置より取り出した。

【0056】抵抗測定器により酸化亜鉛膜の抵抗率を測定した結果、 $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を得た。また、酸化亜鉛中のアルミニウム濃度を測定した結果、ガラス基材と接する付近の濃度は約2.5%、表面層付近での濃度は約1.8%であった。透過率は可視域に於いて85%以上であった。

【0057】実施例2

実施例1において、ガラス基板を加熱する温度を450℃とする以外はすべて同様にして酸化亜鉛膜の形成を行った。その結果、比抵抗 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を得た。また、酸化亜鉛中のアルミニウム濃度を測定した結果、ガラス基材と接する付近の濃度は約2.7%、表面層付近での濃度は約2.2%であった。透過率は可視域に於いて85%以上であった。

【0058】実施例3

実施例1と同様にガラス基板上にアルミニウム及び酸化亜鉛膜の形成を行った。その後、試料を大気開放することなく、試料移動用治具により酸化ガリウムターゲットがセットされている反応容器へ移動した。基材ホルダー加熱することにより基材温度を300℃とした。この状態に於いて、スパッタリング装置内へアルゴンガスを10 s c c m導入して圧力調整器により装置内の圧力を50 m T o r rとした。ガラス基板表面へ充分熱が伝わるように約1時間保持した後、30Wの電力を酸化ガリウムターゲットが設置された高周波電力印加電極へ供給しアルゴンガスプラズマを発生させた。約6分のスパッタにより300オングストロームの厚みの酸化ガリウムを

基板上へ蒸着した。この状態で約1時間保持し、その後、試料の加熱を停止して、試料温度が100℃になったのを確認し試料を装置より取り出した。

【0059】得られた試料の抵抗を測定した結果 $8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を得た。また、酸化亜鉛中のアルミニウム濃度及びガリウム濃度を測定した結果、ガラス基材と接する付近のアルミニウム濃度は約2.5%、表面層付近でのガリウム濃度は約2.8%であった。酸化亜鉛膜の中心付近でのアルミニウム濃度、ガリウム濃度はそれぞれ2%、1.5%であった。透過率は可視域に於いて85%以上であった。

【0060】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、周期律表第3族元素が添加された酸化亜鉛からなる酸化亜鉛系透明電極を容易にしかも短時間で製造することが出来る。しかもその時に添加される元素の添加量や膜厚方向における添加元素の濃度分布を制御することも可能であり、用途に応じて多様な態様の透明電極を任意に製造することができる。

【0061】このように、使用する原材料の入手の容易さ、操作の簡便さ、得られる透明電極の多様性（添加元素の濃度、濃度分布の制御が可能であるということ。）の観点から、工業的に優れた透明電極の製造方法であると言える。

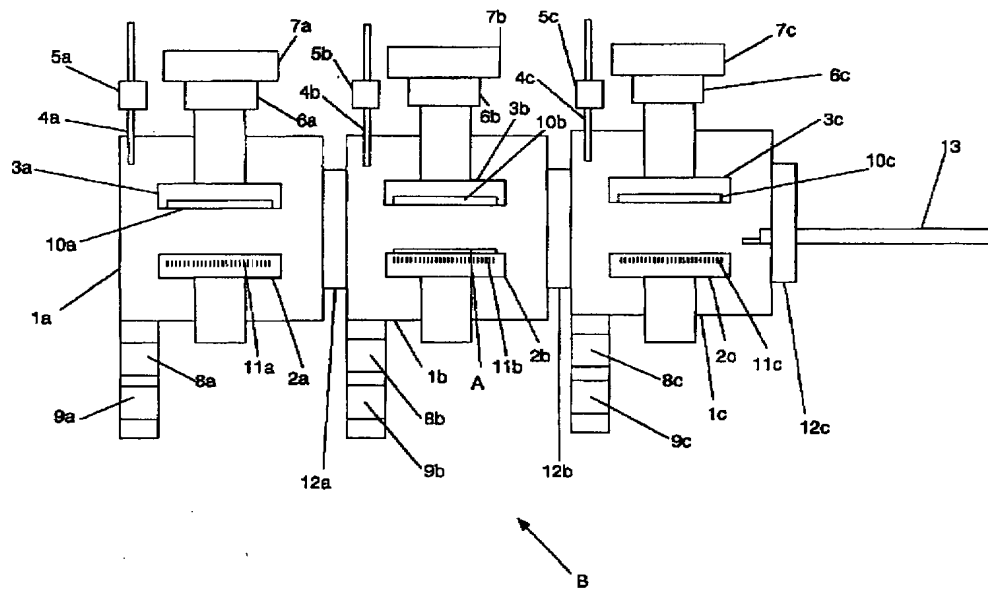
【図面の簡単な説明】

【図1】 本図は、本発明の製造方法により透明電極膜を製造する際に使用できる代表的なスパッタリング装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 a ~ 1 c . . . 反応容器
- 2 a ~ 2 c . . . 基板設置部
- 3 a ~ 3 c . . . 高周波印加電極
- 4 a ~ 4 c . . . ガス供給口
- 5 a ~ 5 c . . . 流量調節器
- 6 a ~ 6 c . . . 整合回路
- 7 a ~ 7 c . . . 高周波電源
- 8 a ~ 8 c . . . 圧力調節器
- 9 a ~ 9 c . . . 真空ポンプ
- 10 a ~ 10 c . . . ターゲット
- 11 a ~ 11 c . . . 基板ヒーター
- 12 a ~ 12 c . . . ゲート装置
- 13 . . . 試料移動用治具
- A . . . 基材
- B . . . スパッタリング装置

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H01L 31/04

// C23C 14/34

識別記号

F I

C23C 14/34

H01L 31/04

テーマコード(参考)

K

M

H